

苯基硫脲调控 CsPbIBr₂ 钙钛矿 结晶及其光电性能*

王桂强[†] 王东升 毕佳宇 常嘉润 孟凡宁[‡]

(渤海大学化学材料学院, 锦州 121003)

(2023 年 4 月 13 日收到; 2023 年 5 月 14 日收到修改稿)

无机 CsPbIBr₂ 钙钛矿具有较高的稳定性和适合的带隙, 因此是一种较有应用前景的太阳能电池光吸收材料. 高质量的 CsPbIBr₂ 钙钛矿膜是组装高性能 CsPbIBr₂ 钙钛矿太阳能电池的关键. 本文通过在 CsPbIBr₂ 前驱体中加入苯基硫脲 (PTU) 调控前驱体反应结晶过程, 制备高质量的 CsPbIBr₂ 钙钛矿膜. 由于 PTU 与 CsPbIBr₂ 前驱体组分间存在较强的相互作用, 因此加入 PTU 导致在前驱体中形成 PTU·Pb···Br(I) 中间相. PTU·Pb···Br(I) 中间相能够降低 CsPbIBr₂ 钙钛矿成核速率, 调控结晶生长过程, 从而制备了晶粒尺寸大、结晶度高、缺陷少的高质量 CsPbIBr₂ 钙钛矿膜. 同时, 前驱体热处理结晶过程中, PTU 分解使 S²⁻ 嵌入 CsPbIBr₂ 钙钛矿晶格, 显著提高了 CsPbIBr₂ 钙钛矿的稳定性. 本文所组装的碳基钙钛矿太阳能电池光电转换效率达到 10.09%. 未密封电池在空气环境中贮存 35 d, 效率仍能保持初始值的 82%, 表明具有较高的稳定性.

关键词: CsPbIBr₂ 钙钛矿, 结晶控制, 光电性能, 苯基硫脲

PACS: 88.40.H-, 81.15.-z, 73.50.Pz

DOI: 10.7498/aps.72.20230593

1 引言

由于无机 CsPbX₃ (X = I, Br) 钙钛矿具有优异的光电子特性和较高的热稳定性, 因此无机钙钛矿太阳能电池在科技界和企业界引起了广泛关注, 已成为目前的研究热点之一^[1-5]. 全碘无机 CsPbI₃ 钙钛矿具有较窄的带隙 (~1.72 eV) 和优异的光电子性能, 所组装钙钛矿太阳能电池光电转换效率已超过 20%, 显示了较好的商业应用前景^[6-8]. 但是 CsPbI₃ 钙钛矿相稳定性较差, 室温下很快转变为光电子性质较差的非钙钛矿结构, 这极大地阻碍了 CsPbI₃ 钙钛矿太阳能电池的发展和應用. 全溴 CsPbBr₃ 钙钛矿具有较高的相稳定性, 但其较宽的带隙 (2.3 eV) 限制了其光电性能和电池效率的进

一步提高^[9-11]. 相比之下, CsPbIBr₂ 钙钛矿既具有较高的相稳定性, 又具有合适的带隙 (2.03 eV), 因此是一种较理想的光伏材料, 既适用于叠层太阳能电池技术也可用于半透明太阳能电池^[12,13]. 近年来, CsPbIBr₂ 钙钛矿太阳能电池引起了研究者的极大兴趣, 通过界面工程、添加剂工程、组分工程及钙钛矿制备工艺优化等方法, CsPbIBr₂ 钙钛矿太阳能电池的光电转换效率由最初的 4.7% 提高到超过 11%, 显示出较好的发展前景^[14-16]. 虽然 CsPbIBr₂ 钙钛矿太阳能电池近几年取得了较大的进展, 但与其他无机钙钛矿太阳能电池 (如 CsPbI₃ 和 CsPbI₂Br) 相比, 其效率仍然偏低, 与理论效率值相比还有较大的差距. 主要原因是制备的 CsPbIBr₂ 钙钛矿膜质量差、缺陷较多, 因而在所组装的太阳能电池内引起严重的电荷复合, 造成较大

* 国家自然科学基金 (批准号: 21805181) 和辽宁教育厅重点项目 (批准号: LZ2019003) 资助的课题.

[†] 通信作者. E-mail: wgqiang@bhu.edu.cn

[‡] 通信作者. E-mail: mfn@qymail.bhu.edu.cn

的能量损失. 因此, 改善 CsPbIBr₂ 钙钛矿质量是进一步提高其太阳能电池光电性能的关键.

用于太阳能电池的 CsPbIBr₂ 钙钛矿通常采用溶液法制备^[17,18]. CsPbIBr₂ 前驱体溶解在适当的溶剂中, 然后沉积到基底上, 在一定热处理温度下前驱体反应结晶生成 CsPbIBr₂ 钙钛矿. 因此, 调控前驱体反应结晶过程是最直接有效提高 CsPbIBr₂ 钙钛矿质量的方法. 乙酸甲脒 (FAAc) 是一种易挥发的有机盐, 将 FAAc 加入 CsPbIBr₂ 前驱体溶液中, FAAc 中的乙酸根离子 (CH₃COO⁻) 与前驱体中 Pb²⁺ 之间的配位作用能够降低 CsPbIBr₂ 前驱体的反应速率, 从而控制 CsPbIBr₂ 钙钛矿的结晶过程. 结果, 所制备的 CsPbIBr₂ 钙钛矿质量明显提高, 缺陷显著减少. 所组装的 CsPbIBr₂ 钙钛矿太阳能电池光电转换效率比未加 FAAc 电池提高了 37%^[19]. 这表明通过在 CsPbIBr₂ 前驱体中加入适合的添加剂, 可以实现 CsPbIBr₂ 钙钛矿结晶过程的调控, 显著提高 CsPbIBr₂ 钙钛矿质量和太阳能电池的光电性能.

本文将苯基硫脲加入 CsPbIBr₂ 前驱体中, 苯基硫脲 (PTU) 中的 C=S 基团与前驱体中 Pb²⁺ 之间有较强的配位作用, 从而在前驱体中形成亚稳态的中间相. 中间相的形成能够调控 CsPbIBr₂ 钙钛矿的结晶过程, 从而制备了晶粒尺寸大、缺陷少的高质量 CsPbIBr₂ 钙钛矿膜. 同时, PTU 在前驱体热处理结晶过程发生分解, 致使 S²⁻ 嵌入 CsPbIBr₂ 钙钛矿晶格. S²⁻ 的嵌入明显提高了 CsPbIBr₂ 钙钛矿的稳定性. 结果, 所制备的碳基 CsPbIBr₂ 钙钛矿太阳能电池光电转换效率由未加 PTU 的 5.7% 提高到 10.09%. 同时, CsPbIBr₂ 钙钛矿太阳能电池表现较高的稳定性. 未密封电池在空气中存放 35 d, 效率仍保持初始值的 82%.

2 实验部分

将 367 mg PbBr₂ 和 260 mg CsI 溶于 1 mL 二甲基亚砜形成 1 mol/L CsPbIBr₂ 前驱体溶液. 然后, 将 15.6 mg 苯基硫脲 (CsPbIBr₂ 前驱体重量的 2.5%) 加入上述溶液, 60 °C 下搅拌溶解. FTO 导电玻璃在去离子水、丙酮和异丙醇中超声清洗. 将 0.15 mol/L 双 (乙酰丙酮基) 二异丙基钛酸酯乙醇溶液旋涂沉积到清洗干净的 FTO 导电玻璃表面, 450 °C 下热处理 30 min 制备 TiO₂ 致密层. 将乙

醇稀释的 Dyesol18 NR-T TiO₂ 胶体 (乙醇与胶体重量比为 15:1) 旋涂到 TiO₂ 致密层, 450 °C 下热处理 30 min 制备 TiO₂ 介孔层. 将所制备的 CsPbIBr₂ 前驱体溶液旋涂沉积到 TiO₂ 层表面, 200 °C 下热处理 15 min, 生成 CsPbIBr₂ 钙钛矿膜. 加入苯基硫脲 (PTU) 制备的 CsPbIBr₂ 钙钛矿膜用 PTU-CsPbIBr₂ 表示. 用刮涂法将导电碳浆涂到钙钛矿膜表面, 100 °C 下热处理 15 min 形成碳电极, 碳电极厚度大约 10 μm.

钙钛矿的晶体结构和形貌特征采用 D8 Advance X-射线衍射 (XRD) 仪和 S-4800 场发射扫描电子显微镜 (SEM) 进行分析, 样品的红外光谱由 Varian800 傅里叶变换红外光谱 (FTIR) 仪测得, 采用 ESCA1ab 250iX-射线光电子能谱仪测量样品的 X-射线光电子能谱. 采用 UV-3700 紫外-可见 (UV-vis) 分光光度计测量钙钛矿膜的光吸收特性, 采用 FLS920 荧光光谱 (PL) 仪测量钙钛矿样品的光致发光光谱. 用 CHI660E 电化学工作站进行电化学测试. 在 100 mW/cm² 模拟太阳能照射下, 用 Keithley2400 数字源表记录钙钛矿太阳能电池的光电性能, 电池有效面积为 0.09 cm².

3 结果与讨论

如图 1(a) 所示, PTU 含有—C=S 基团, 其中 S 原子具有孤对电子. 因此将 PTU 加入 CsPbIBr₂ 前驱体溶液, PTU 的—C=S 基团与前驱体溶液中具有空轨道的 Pb²⁺ 之间能够产生配位作用. 当—C=S 基团与 Pb²⁺ 配位时, PTU 苯环上的 π 电子由于共轭效应向—C=S 基团偏移, 从而提高了—C=S 基团电子云密度, 增强了—C=S 与 Pb²⁺ 间的配位作用. 另外, PTU 的—NH₂ 还可与 CsPbIBr₂ 前驱体中的卤素形成氢键^[20,21]. 图 1(b) 是 CsPbIBr₂ 前驱体、PTU、PTU-CsPbIBr₂ 前驱体混合体系的 FTIR 光谱. 由图 1(b) 可看出, PTU 中 C=S 伸缩振动峰出现在 750 cm⁻¹, 而 PTU-CsPbIBr₂ 的 C=S 伸缩振动峰偏移到 746 cm⁻¹. C=S 伸缩振动峰向低波数偏移表明在 PTU-CsPbIBr₂ 前驱体中 C=S 的电子 (如 S 中的孤对电子) 向 Pb²⁺ 进行了转移^[22], PTU 的 C=S 官能团与前驱体中 Pb²⁺ 通过共用电子 (S 孤对电子) 发生了较强的配位, 从而产生了 Pb—S 键作用. 另外, PTU 苯环中 C=C 的伸缩振动峰

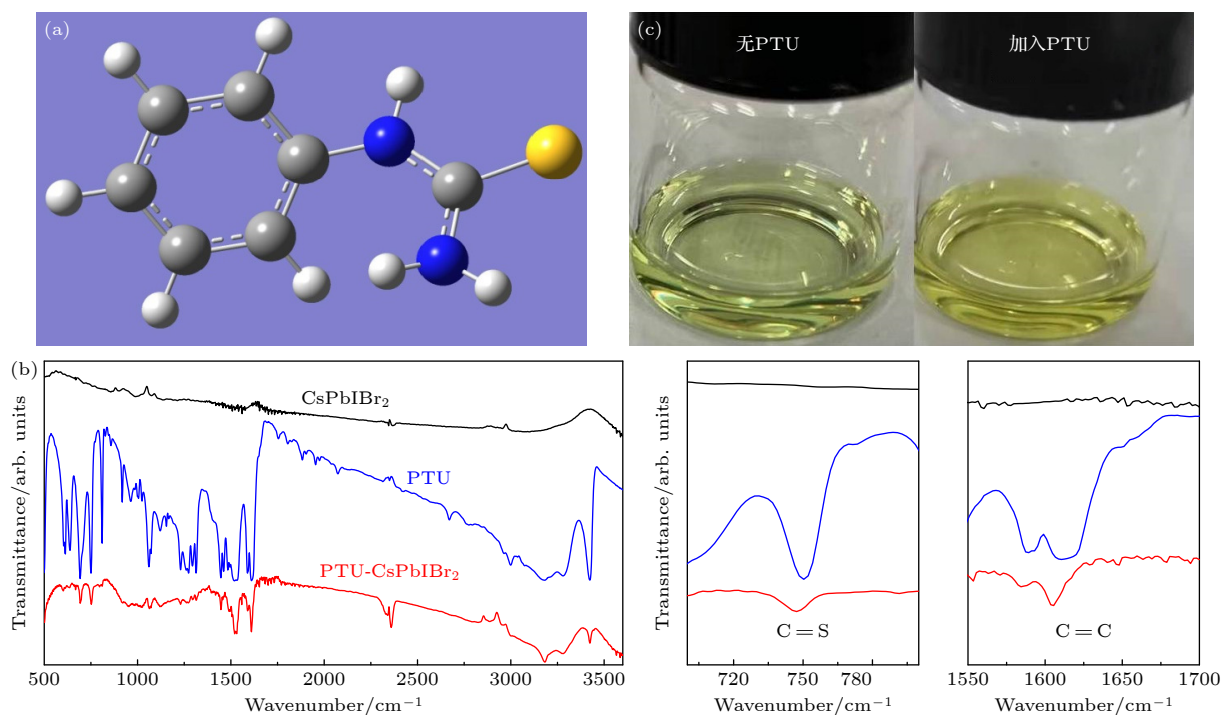


图 1 (a) PTU 分子结构图; (b) CsPbIBr₂ 前驱体、PTU、PTU-CsPbIBr₂ 前驱体混合体系的 FTIR 光谱图; (c) CsPbIBr₂ 前驱体、PTU-CsPbIBr₂ 前驱体溶液照片

Fig. 1. (a) Molecular structure of PTU; (b) FTIR spectra of CsPbIBr₂ precursor, PTU, and PTU-CsPbIBr₂ precursor; (c) photos of CsPbIBr₂ and PTU-CsPbIBr₂ precursor solution.

出现在 1587 cm^{-1} 和 1617 cm^{-1} , 而在 PTU-CsPbIBr₂ 前驱体中, C=C 伸缩振动峰偏移到 1582 cm^{-1} 和 1605 cm^{-1} , 表明苯环的 π 电子向 C=S 发生偏移, 这会增强 C=S 与 Pb²⁺ 配位, 从而强化 Pb—S 键作用. 因此, 当 PTU 加入 CsPbIBr₂ 前驱体溶液后, 较强的 C=S 与 Pb²⁺ 配位作用和氢键的形成, 致使在前驱体形成 PTU·Pb···Br(I) 中间相. 图 1(c) 显示在 CsPbIBr₂ 前驱体溶液中加入 PTU 后, 溶液颜色变深, 这主要是由于前驱体溶液中形成了 Pb—S 键^[23], 表明 PTU 加入前驱体溶液后形成了 PTU·Pb···Br(I) 中间相.

将前驱体溶液通过旋涂沉积到 FTO/TiO₂ 基底, 溶剂挥发形成前驱体膜. 将前驱体膜加热到 $200\text{ }^{\circ}\text{C}$, 反应结晶生成 CsPbIBr₂ 钙钛矿膜. 图 2(a) 是前驱体膜在 $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 热处理不同时间点的照片. 可以看出, 未加 PTU 的前驱体膜在热处理前已出现棕色区域, 其 XRD 曲线在 2θ 为 15.4° 和 30.7° 处出现对应 α -相 CsPbIBr₂ 钙钛矿 (100) 和 (200) 晶面的衍射峰 (图 2(b)), 表明在前驱体膜中已生成了 CsPbIBr₂ 钙钛矿. 而加入 PTU 的前驱体膜只呈现浅白色, XRD 曲线无对应 α -相 CsPbIBr₂ 钙钛矿的衍射峰 (图 2(c)), 表明 PTU 加入形成的中

间相能够稳定前驱体膜, 抑制了钙钛矿相在前驱体膜中的形成. 未加 PTU 的前驱体膜在 $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 热处理反应结晶速率较快, 热处理 10 min 就完全转变为 α -相 CsPbIBr₂ 钙钛矿结构. 而加入 PTU 后, 前驱体膜的反应结晶变慢, $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 热处理 15 min 才完全转变为 CsPbIBr₂ 钙钛矿. 这表明 PTU 加入形成的中间相阻碍了前驱体的反应结晶过程, 降低了 CsPbIBr₂ 钙钛矿成核和晶体增长速率. 低的结晶速率有利于形成晶体颗粒尺寸大、晶界少的致密钙钛矿膜^[24]. 图 2(d) 是 PTU-CsPbIBr₂ 前驱体在不同温度下热处理 15 min 后的 XRD 曲线. 可以看出, 当热处理温度为 $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, 钙钛矿结晶度最高, 因此 CsPbIBr₂ 热处理温度定为 $200\text{ }^{\circ}\text{C}$.

图 3(a) 是所制备的 CsPbIBr₂ 钙钛矿膜的 SEM 照片. 未加 PTU 的前驱体所制备的 CsPbIBr₂ 钙钛矿膜表面粗糙, 晶界多, 有明显的针孔存在. 当前驱体中加入 PTU 后, 所制备的 CsPbIBr₂ 钙钛矿膜致密, 表面平整, 无针孔, 晶界减少. 表明 PTU 的加入明显改善 CsPbIBr₂ 钙钛矿膜形貌. 致密平整钙钛矿膜有利于改善与电荷传输层的界面接触, 从而增强界面电荷传输, 减少界面复合, 提高钙钛矿太阳能电池的光电性能.

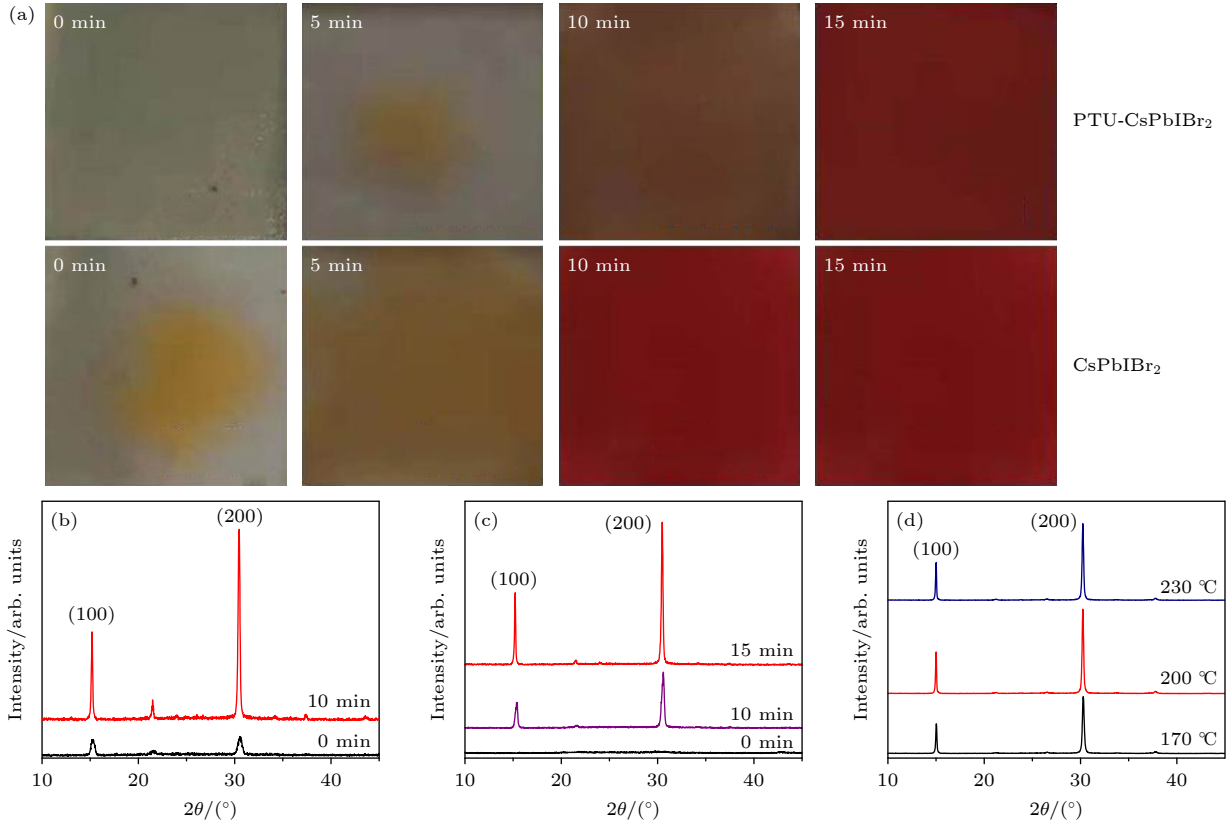


图 2 (a) 前驱体膜在 200 °C 热处理不同时间点的照片; (b) CsPbIBr₂ 前驱体膜及在 200 °C 处理 10 min 的 XRD 曲线; (c) PTU-CsPbIBr₂ 前驱体膜及在 200 °C 处理 10 min 和 15 min 的 XRD 曲线; (d) 不同温度热处理 PTU-CsPbIBr₂ 前驱体膜的 XRD 曲线

Fig. 2. (a) Photos of precursor film annealed at 200 °C with different time; (b) XRD patterns of CsPbIBr₂ precursor film annealed at 200 °C with different time; (c) XRD patterns of PTU-CsPbIBr₂ precursor film annealed at 200 °C with different time; (d) XRD patterns of PTU-CsPbIBr₂ precursor annealed at different temperatures.

所制备的 CsPbIBr₂ 和 PTU-CsPbIBr₂ 钙钛矿膜的 XRD 曲线见图 3(b). 可以看出, 所制备的钙钛矿膜都在 2θ 为 15.4° 和 30.7° 处出现明显的衍射峰, 分别对应 α -相 CsPbIBr₂ 钙钛矿的 (100) 和 (200) 晶面. 这表明前驱体中加入 PTU 不影响 CsPbIBr₂ 钙钛矿的晶体结构. 但 PTU-CsPbIBr₂ 钙钛矿衍射峰强度显著高于未加 PTU 所制备的 CsPbIBr₂ 钙钛矿, 这主要是由于 PTU 的加入调控了 CsPbIBr₂ 结晶过程, 明显提高了 CsPbIBr₂ 钙钛矿的结晶度. 高的结晶度有利于减少钙钛矿膜内的缺陷, 从而能够降低非辐射性复合, 提高钙钛矿太阳能电池的光电性能. 另外, 从放大的 XRD 曲线可以看出, 相对于 CsPbIBr₂ 钙钛矿膜的衍射峰, PTU-CsPbIBr₂ 钙钛矿膜对应 (100) 和 (200) 晶面的衍射峰向低角度发生了偏移, 这表明 PTU-CsPbIBr₂ 钙钛矿晶格发生了膨胀. 可推测 200 °C 热处理过程中 PTU 发生热分解, 由于 S 离子与 Pb 离子间有较强的相互作用, 导致硫离子 (S²⁻) 嵌入 CsPbIBr₂

钙钛矿晶格^[25]. 由于 S²⁻ 的尺寸明显小于 I 和 Br⁻, 因此嵌入 CsPbIBr₂ 钙钛矿晶格的 S²⁻ 不会取代 I 和 Br⁻, 而是插入 CsPbIBr₂ 钙钛矿晶格间隙, 从而引起钙钛矿晶格膨胀. 为了证明本文的推测, 对 PTU 进行热重分析, 对 PTU-CsPbIBr₂ 钙钛矿膜进行 XPS 和能量散射 X-射线能谱 (EDX) 分析. PTU 的热重曲线 (图 3(c)) 表明 PTU 在 150 °C 左右开始热分解. PTU-CsPbIBr₂ 钙钛矿的 XPS 测量表明在结合能为 160 eV 处出现了对应 S²⁻ 的 S 2p 峰 (图 3(d)), 表明 PTU 在前驱体热处理过程中发生分解, 引起 S²⁻ 嵌入到 CsPbIBr₂ 钙钛矿晶格中^[26]. 图 3(e) 是 CsPbIBr₂ 和 PTU-CsPbIBr₂ 钙钛矿的 XPS Pb 4f 峰. 由图 3(e) 可以看出, CsPbIBr₂ 钙钛矿样品的 Pb 4f_{7/2} 和 Pb 4f_{5/2} 峰分别在结合能 138.3 eV 和 143.2 eV, 而 PTU-CsPbIBr₂ 钙钛矿样品的 Pb 4f_{7/2} 和 Pb 4f_{5/2} 峰向低结合能发生了偏移. Pb 4f_{7/2} 和 Pb 4f_{5/2} 峰结合能变小表明 PTU-CsPbIBr₂ 钙钛矿中 Pb 的电子密度增大, 说明嵌

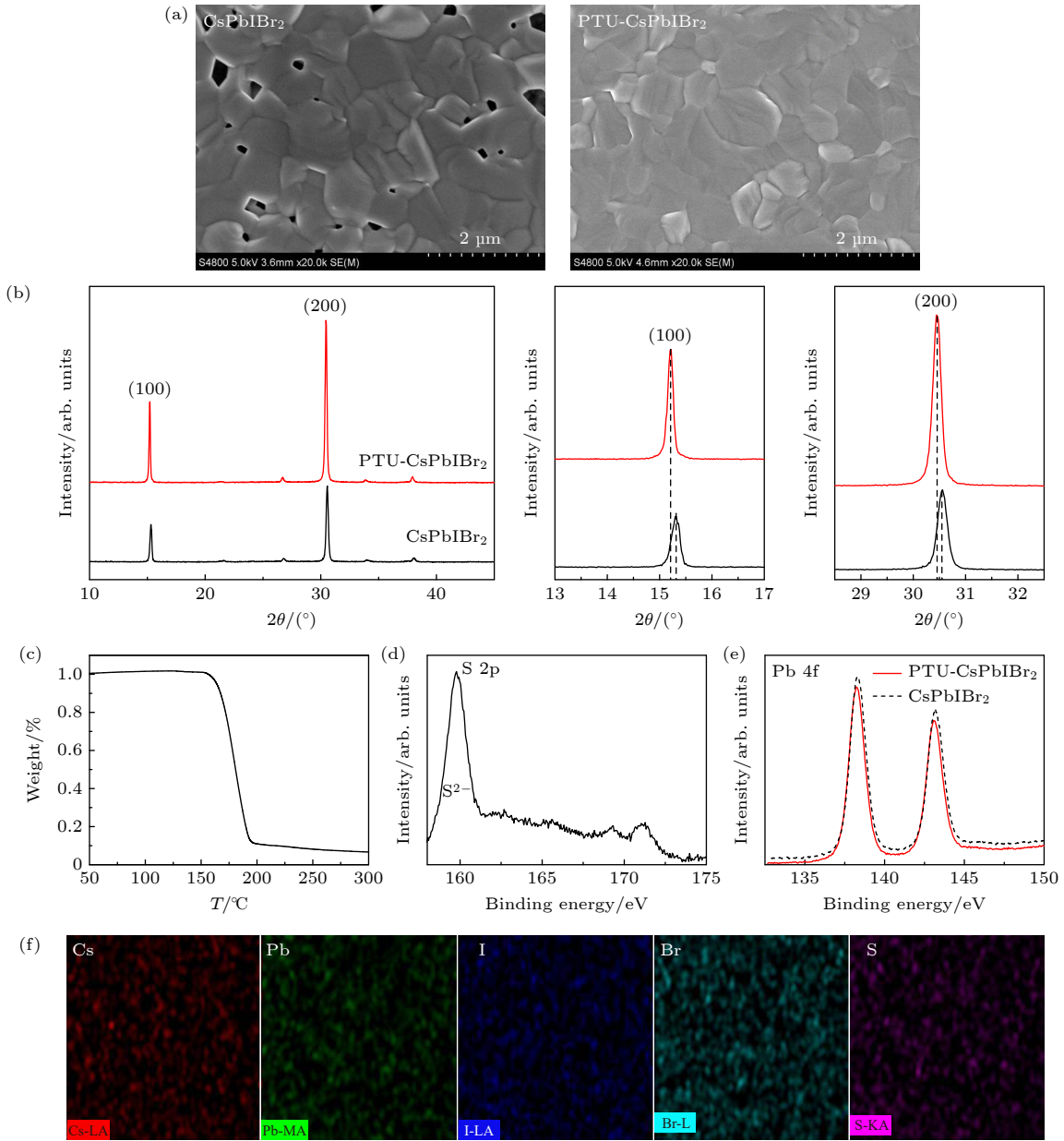


图 3 (a) CsPbIBr₂ 和 PTU-CsPbIBr₂ 钙钛矿膜的 SEM 照片; (b) CsPbIBr₂ 和 PTU-CsPbIBr₂ 钙钛矿膜的 XRD 曲线; (c) PTU 的热重曲线; (d) PTU-CsPbIBr₂ 钙钛矿膜的 XPS S 2p 峰; (e) CsPbIBr₂ 和 PTU-CsPbIBr₂ 钙钛矿膜的 XPS Pb 4f 峰; (f) PTU-CsPbIBr₂ 钙钛矿膜的 EDX 扫描照片

Fig. 3. (a) SEM images of CsPbIBr₂ and PTU-CsPbIBr₂ perovskite films; (b) XRD curves of CsPbIBr₂ and PTU-CsPbIBr₂ perovskite films; (c) thermogravimetry curve of PTU; (d) XPS S 2p peak of PTU-CsPbIBr₂ perovskite; (e) XPS Pb 4f peak of CsPbIBr₂ and PTU-CsPbIBr₂ perovskite; (f) EDX mapping image of PTU-CsPbIBr₂ perovskite.

入 CsPbIBr₂ 钙钛矿晶格的 S²⁻ 与钙钛矿中的 Pb²⁺ 之间存在较强的配位相互作用, S²⁻ 的电子向 Pb²⁺ 偏移, 从而提高了 Pb²⁺ 的电子云密度. PTU-CsPbIBr₂ 钙钛矿的 EDX 分析 (图 3(f)) 表明硫嵌入 CsPbIBr₂ 钙钛矿, 并且均匀地分布在钙钛矿中.

基于以上结果和讨论, PTU 对前驱体的反应结晶过程影响如图 4 所示. 未加 PTU 的 CsPbIBr₂ 的前驱体溶液中含 PbBr₂, CsI 和 DMSO, 前驱体

溶液沉积到基底, 溶剂 DMSO 挥发形成前驱体膜. 在前驱体膜中残留的 DMSO 插入层状 PbBr₂, 使 PbBr₂ 晶格沿 *c* 轴方向膨胀. 这使 CsI 容易扩散取代 DMSO 与 PbBr₂ 反应生成 CsPbIBr₂ 钙钛矿. 因此, 在纯 CsPbIBr₂ 前驱体膜中有少量钙钛矿相产生. 前驱体膜在 200 °C 进行热处理, CsI 与 PbBr₂ 快速反应结晶形成晶粒尺寸小、孔洞和晶界多的 CsPbIBr₂ 钙钛矿膜. CsPbIBr₂ 前驱体溶液中加入

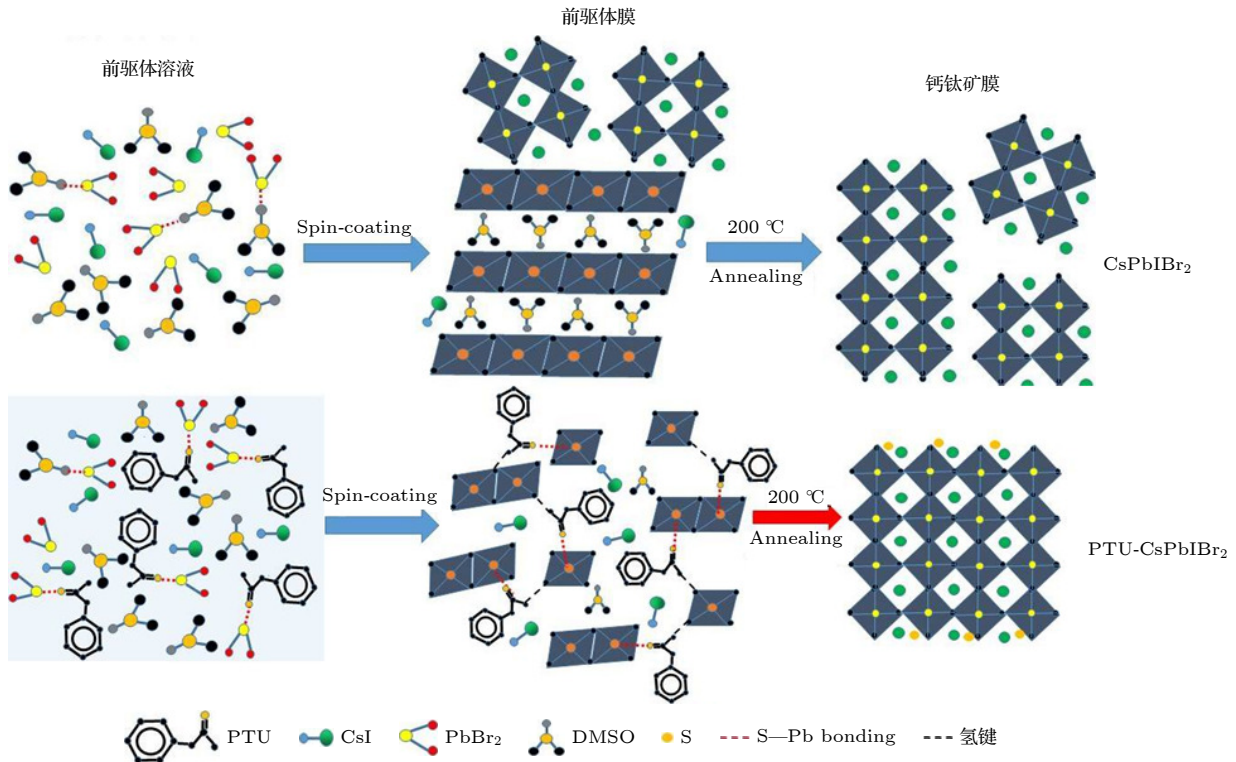

 图 4 加入和未加入 PTU 的 CsPbIBr_2 前驱体反应结晶形成钙钛矿过程示意图

 Fig. 4. Schematic illustration of the crystallization process of CsPbIBr_2 with and without PTU.

PTU, 形成了 $\text{PTU}\cdot\text{Pb}\cdots\text{Br}(\text{I})$ 中间相. 虽然 DMSO 也可以与卤化铅形成复合物, 但由于 DMSO 易挥发, 而且 PTU 与卤化铅有更强的相互作用, 因此 $\text{PTU}\cdot\text{Pb}\cdots\text{Br}(\text{I})$ 中间相在前驱体膜中稳定存在, 明显阻碍了 CsI 与 PbBr_2 反应结晶形成钙钛矿. $200\text{ }^\circ\text{C}$ 热处理, 中间相破坏, CsI 与 PbBr_2 反应结晶生成 CsPbIBr_2 钙钛矿. 由于中间相的破坏需要额外的能量, 因此 $\text{PTU}\cdot\text{Pb}\cdots\text{Br}(\text{I})$ 中间相降低了钙钛矿的结晶成核速率, 控制了钙钛矿结晶增长. 较少的晶核为钙钛矿晶体生长提供了较大空间, 结晶速率的控制保证了晶体有足够生长时间形成完善的钙钛矿晶体^[27]. 因此, PTU 的加入形成了结晶度高、晶粒尺寸大的高质量 CsPbIBr_2 钙钛矿膜, 这能有效降低非辐射性复合, 提高光生电子-空穴的分离和传输效率. 另外, PTU 分解过程中其硫元素嵌入 CsPbIBr_2 钙钛矿晶格. 由于硫元素电负性低, 因此与钙钛矿中的阳离子具有较强的配位作用, 从而能够稳定 CsPbIBr_2 钙钛矿结构, 抑制钙钛矿相转变过程^[28,29].

为了分析 CsPbIBr_2 钙钛矿的稳定性, 将所制备的 CsPbIBr_2 和 PTU-CsPbIBr_2 钙钛矿膜放入湿度为 85%、温度 $30\text{ }^\circ\text{C}$ 的空气环境中. 图 5 是钙

钛矿膜照片和对应的 XRD 曲线. 在高湿度环境中, CsPbIBr_2 钙钛矿的稳定性较差, 很快发生钙钛矿相向非钙钛矿相转变. 在湿度为 85% 的条件下 120 min 后, CsPbIBr_2 钙钛矿膜颜色由棕红色变为浅黄色, 对应的 XRD 曲线表明由钙钛矿转变为非钙钛矿相. 同样条件下, PTU-CsPbIBr_2 钙钛矿膜颜色基本不变, 对应的 XRD 曲线表明没有发生相转变, 说明 PTU-CsPbIBr_2 钙钛矿具有较高的稳定性. PTU-CsPbIBr_2 钙钛矿稳定性较高的主要原因: 1) PTU 调控了 CsPbIBr_2 钙钛矿的结晶过程, 显著提高钙钛矿的质量; 2) S^{2-} 嵌入 CsPbIBr_2 钙钛矿, 稳定了钙钛矿相结构.

图 6(a) 为 CsPbIBr_2 和 PTU-CsPbIBr_2 钙钛矿膜紫外-可见光吸收曲线和稳态光致发光 (PL) 光谱. CsPbIBr_2 和 PTU-CsPbIBr_2 钙钛矿膜具有相同的光吸收边, 表明前驱体加入 PTU 没有影响所制备钙钛矿的带隙. 但是, PTU 的加入显著提高了 CsPbIBr_2 钙钛矿膜的结晶度, 改善了钙钛矿膜形貌, 因此 PTU-CsPbIBr_2 钙钛矿膜的光吸收强度明显高于 CsPbIBr_2 膜. 另外, PTU-CsPbIBr_2 钙钛矿膜稳态 PL 光谱强度明显高于 CsPbIBr_2 钙钛矿膜, 这表明 PTU-CsPbIBr_2 钙钛矿膜内的

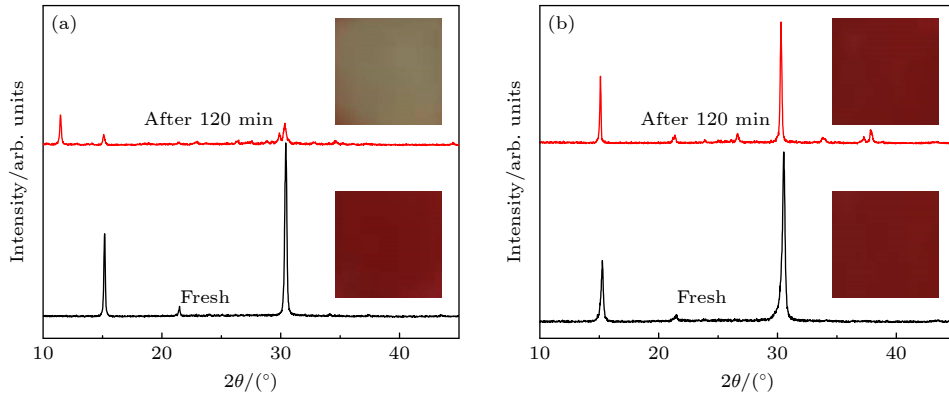


图 5 (a) CsPbIBr₂ 钙钛矿和 (b) PTU-CsPbIBr₂ 钙钛矿在湿度 85%、温度 30 °C 空气环境中贮存 120 min 的照片和 XRD 曲线
 Fig. 5. Photos and XRD patterns of CsPbIBr₂ (a) and PTU-CsPbIBr₂ (b) perovskite stored under ambient condition with a relative humidity of 85% and a temperature of 30 °C.

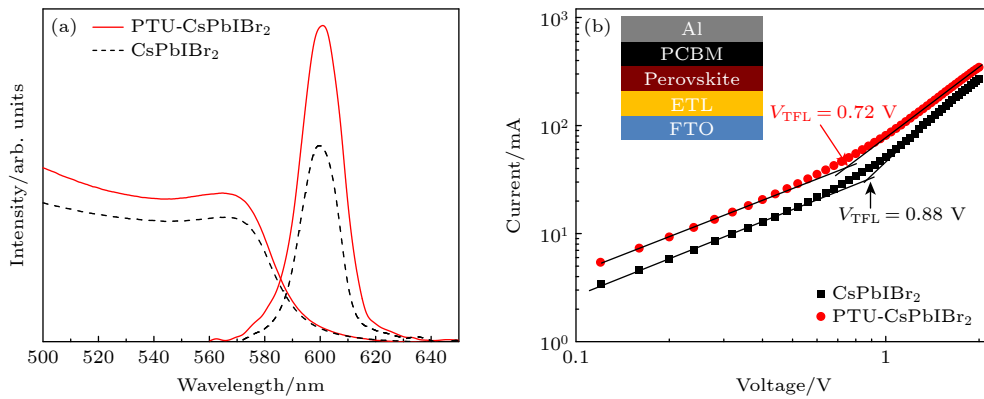


图 6 (a) CsPbIBr₂ 和 PTU-CsPbIBr₂ 钙钛矿膜的紫外-可见吸收光谱和稳态 PL 光谱; (b) CsPbIBr₂ 和 PTU-CsPbIBr₂ 钙钛矿组成的单电子器件 (插图) 的空间电荷限制电流图
 Fig. 6. (a) UV-vis absorption spectra and steady-state PL of CsPbIBr₂ and PTU-CsPbIBr₂ perovskite films; (b) SCLC curves based on the electron-only device (the inset) with CsPbIBr₂ and PTU-CsPbIBr₂ perovskite.

缺陷较少, 从而降低了钙钛矿膜内的非辐射性复合. CsPbIBr₂ 和 PTU-CsPbIBr₂ 钙钛矿膜内的缺陷可采用单电子器件, 通过空间电荷限制电流技术进行分析. 图 6(b) 为单电子器件结构示意图和对应的暗态电流-电压曲线. 钙钛矿膜的缺陷密度 N_t 由 (1) 式计算 [28]:

$$N_t = \frac{2\varepsilon_0\varepsilon_r V_{\text{TFL}}}{qL^2}, \quad (1)$$

其中 ε_0 和 ε_r 分别是真空介电常数和钙钛矿相对介电常数, V_{TFL} 是陷阱填充极限的起始电压, q 是基本电荷, L 是钙钛矿层厚度 (300 nm). 由图 6(b) 可以推出 CsPbIBr₂ 和 PTU-CsPbIBr₂ 钙钛矿膜对应的 V_{TFL} 分别是 0.88 V 和 0.72 V. 根据 (1) 式可以推出, PTU-CsPbIBr₂ 钙钛矿膜的缺陷明显减少, 这也表明 PTU 加入前驱体大大提高了 CsPbIBr₂ 钙钛矿的质量, 这有利于提高钙钛矿太阳能电池的

光电性能.

为分析钙钛矿太阳能电池的光电性能, 组装了结构为 FTO/TiO₂/钙钛矿/碳层电极的碳基 CsPbIBr₂ 钙钛矿太阳能电池, 在 100 mW/cm² 模拟太阳光照下测量其光电参数. 图 7(a) 是 CsPbIBr₂ 和 PTU-CsPbIBr₂ 钙钛矿膜组装的碳基钙钛矿太阳能电池的光电流密度-电压曲线. 图中显示数据是对应电池的开路电压 V_{oc} 、短路电流密度 J_{sc} 、填充因子 (FF) 和光电转换效率 (PCE). CsPbIBr₂ 钙钛矿太阳能电池的 V_{oc} , J_{sc} , FF 和 PCE 分别是 1.08 V, 10.35 mA/cm², 0.51 和 5.70%. 当用 PTU-CsPbIBr₂ 钙钛矿组装太阳能电池, 电池的 V_{oc} , J_{sc} , FF 和 PCE 分别增至 1.26 V, 11.28 mA/cm², 0.71 和 10.09%. PTU-CsPbIBr₂ 钙钛矿电池的光电参数明显高于 CsPbIBr₂ 钙钛矿电池. 这主要是由于 PTU 加入前驱体中显著提高了 CsPbIBr₂ 钙钛矿的结晶度和质

量, 减少了缺陷, 从而大大降低了所组装电池内的电荷复合, 显著提高了电池的光电性能. 图 7(b) 是 CsPbIBr₂ 前驱体中加入不同量 PTU 所组装的钙钛矿太阳能电池的光电性能曲线. 可以看出, PTU 加入量分别为 CsPbIBr₂ 前驱体重量的 1%,

2.5% 和 5%, 对应电池的光电转换效率分别为 7.41%, 10.09% 和 6.80%. PTU 加入量为 2.5% 时电池的效率高. 未密封电池在空气环境 (湿度 35%, 温度 30 °C) 中贮存 35 d, 效率仍能保持初始值的 82% (图 7(c)), 表明具有较高的稳定性.

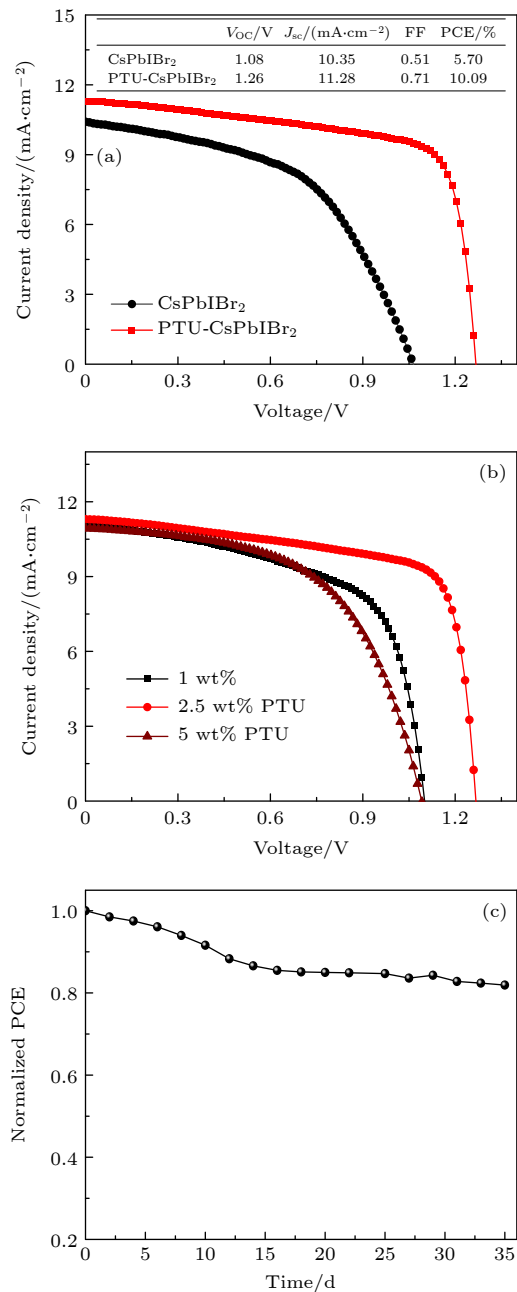


图 7 (a) 碳基钙钛矿太阳能电池的光电流密度-电压曲线; (b) CsPbIBr₂ 前驱体中加入不同量 PTU 所组装的钙钛矿太阳能电池的光电性能曲线; (c) 未密封 PTU-CsPbIBr₂ 钙钛矿电池在空气环境中效率随时间的变化

Fig. 7. (a) Current density-voltage curves of carbon-based PSCs with CsPbIBr₂ and PTU-CsPbIBr₂ perovskite; (b) current density-voltage curves of PSCs based on PTU-CsPbIBr₂ with different amounts of PTU; (c) PCE variation of unencapsulated device stored in ambient condition.

4 结论

PTU 与 CsPbIBr₂ 前驱体组份间存在较强的相互作用, 因此将 PTU 加入 CsPbIBr₂ 前驱体中形成了 PTU·Pb...Br(I) 中间相. 中间相的形成能够阻碍前驱体反应结晶, 降低 CsPbIBr₂ 钙钛矿成核速率, 从而调控 CsPbIBr₂ 钙钛矿结晶, 制备了晶粒尺寸大、结晶度高、缺陷少的高质量 CsPbIBr₂ 钙钛矿膜. 另外, 热处理过程中 PTU 分解使 S²⁻ 嵌入 CsPbIBr₂ 钙钛矿晶格, 显著提高了 CsPbIBr₂ 钙钛矿的稳定性. 在 100 mW/cm² 光照下, 所组装的碳基 PTU-CsPbIBr₂ 钙钛矿太阳能电池光电转换效率达到 10.09%. 同时, 未密封电池在空气环境中贮存 35 d, 效率仍能保持初始值的 82%, 表明具有较高的稳定性.

参考文献

- [1] Jia X, Zou C T, Tao S X, Sun K, Zhao Y X, Yang S F, Chen M, Wang M K, Yuan Y B, Gao F, Wei Z H, Zhang L J, Yip H, Liu M Z, Shen Q, Yin L W, Tan H R, Jin Z W, Ding L M 2019 *Sci. Bull.* **64** 1532
- [2] Tai Q, Tang K C, Yan F 2019 *Energy Environ. Sci.* **12** 2375
- [3] Li B, Fu L, Li S, Chang B H, Li H, Yin L W 2019 *J. Mater. Chem. A* **7** 20494
- [4] Faheem M B, Khan B, Feng C, Raziq F, Li Y B, Yao Y Q 2020 *ACS Energy Lett.* **5** 290
- [5] Xiang W C, Tress W 2019 *Adv. Mater.* **31** 1902851
- [6] Du Y C, Tian Q W, Chang X M, Fan J J, He X L, Ren X D, Zhao K, Liu S Z 2022 *Adv. Mater.* **34** 2106750
- [7] Yu B C, Shi J J, Tan S, Zhao W Y, Hu H J, Luo Y H, Li D M, Meng Q B 2021 *Angew. Chem. Int. Ed.* **60** 13436
- [8] Yoon S M, Min H, Kim J B, Lee S K, Seok S I 2021 *Joule* **5** 183
- [9] Duan J L, Zhao Y Y, Yang X Y, Wang Y D, He B L, Tang Q W 2018 *Adv. Energy Mater.* **8** 1802386
- [10] Ma S P, Lin F Y, Luo Y, Zhu L, Guo X Y, Yang Y 2022 *Acta Phys. Sin.* **71** 158101 (in Chinese) [马书鹏, 林飞宇, 罗媛, 朱刘, 郭学益, 杨英 2022 *物理学报* **71** 158101]
- [11] Montecucco R, Quadri E, Po R, Grancini G 2021 *Adv. Energy Mater.* **11** 2100672
- [12] Subhani W S, Wang K, Du M Y, Wang X L, Liu S Z 2019 *Adv. Energy Mater.* **9** 1803785
- [13] Guo Y X, Yin X T, Liu J, Yu Y T, Que W X 2019 *Sol. RRL* **3** 1900135
- [14] Du J, Duan J L, Yang X Y, Duan Y Y, Zhou Q Z, Tang Q W 2021 *Angew. Chem. Int. Ed.* **60** 10608

- [15] Wang H X, Li H Y, Cao S L, Chen J Z, Zang Z G 2020 *Sol. RRL* **4** 2000226
- [16] Zhang W H, Xiong J, Li J H, Daoud W A 2020 *Small* **16** 2001535
- [17] Wang G Q, Liu J Q, Lei M, Zhang W, Zhu G 2020 *Electrochim. Acta* **349** 136354
- [18] Chen Z, Wang Q, Xu Y Y, Zhang L, Huang Y, Lyu M, Zhu J 2021 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **13** 24654
- [19] Wang R, Xue J J, Wang K L, Wang Z K, Luo Y, Fenning D, Huang T Y, Zhao Y P, Yang J L, Zhu J, Tan S, Houk K N, Yang Y 2019 *Science* **366** 1509
- [20] Zhang W Y, Liu X J, He B L, Li X K, Chen H Y, Duang Y Y, Tang Q W 2020 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **12** 36092
- [21] Wang J P, Chen L B, Qian Z Y, Ren G Q, Wu J, Zhang H 2020 *J. Mater. Chem. A* **8** 25336
- [22] Wang X, Ran X, Liu X, Xia Y, Chen Y, Huang W 2020 *Angew. Chem. Int. Ed.* **132** 13456
- [23] Wang S, Ma Z R, Liu B B, Wu W C, Zhu Y, Ma R X, Wang C G 2018 *Sol. RRL* **2** 1800034
- [24] Li X D, Zhang W X, Guo X M, Lu C Y, Wei J Y, Fang J F 2022 *Science* **375** 434
- [25] Hu C, Bai Y, Xiao S, Ng W K, Cheung S H, So S K, Chen Q, Yang S H 2020 *Sol. RRL* **4** 2000270
- [26] Chen W J, Li X Q, Li Y W, Li Y F 2020 *Energy Environ. Sci.* **13** 1971
- [27] Gong J, Yang M J, Rebollar D, Rucinski J, Zhu K, Xu T 2018 *Adv. Mater.* **30** 1800973
- [28] Wang Z, Baranwal A K, Kamarudin M K, Ng C H, Pandey M, Ma T L, Hayase S 2019 *Nano Energy* **59** 258
- [29] Yan F R, Duan J L, Guo Q Y, Zhang Q Y, Yang P Z, Tang Q W 2023 *Sci. Chin. Mater.* **66** 485

Tailoring of CsPbIBr₂ perovskite crystallization via phenylthiourea for stable and efficiency perovskite solar cells*

Wang Gui-Qiang[†] Wang Dong-Sheng Bi Jia-Yu
Chang Jia-Run Meng Fan-Ning[‡]

(*School of Chemistry and Materials, Bohai University, Jinzhou 121003, China*)

(Received 13 April 2023; revised manuscript received 14 May 2023)

Abstract

Inorganic CsPbIBr₂ perovskite has been considered as a promising light-absorbing material for solar cells due to its high stability and suitable bandgap. Although the remarkable improvement of CsPbIBr₂ PSC has been achieved, the efficiency of this cell is still lower than those of other analogues and far below its theoretical limit. This is mainly due to the serious charge recombination in the as-fabricated CsPbIBr₂ cells derived from the poor-quality CsPbIBr₂ perovskite film with a large quantity of defects and numerous grain boundaries. Therefore, fabricating high-quality CsPbIBr₂ perovskite film is a key factor for the further efficiency improvement of CsPbIBr₂ PSCs. Herein, phenylthiourea (PTU) additive is introduced into the CsPbIBr₂ precursor to tailor the crystallization of CsPbIBr₂ perovskite for fabricating high-quality CsPbIBr₂ perovskite. The C=S group of PTU can coordinate with PbBr₂ in the precursor owing to the lone-pair electrons on S and the empty orbitals of Pb²⁺. The strong interaction between PTU and the CsPbIBr₂ precursor components can form PTU·Pb···Br(I) intermediate phase in the precursor upon PTU introduction. The PTU·Pb···Br(I) intermediate phase can reduce the nucleation rate of perovskite and modulate the perovskite crystal growth because the extra energy is required to break the strong coordination bond in the intermediate phase, resulting in a low crystallization rate of CsPbIBr₂ perovskite. Such a retardation of perovskite crystallization is conducive to the formation of high-crystallinity perovskite film with smooth surface, large crystal grains, high crystallization, and low density of defect. Meanwhile, the decomposition of PTU during thermal annealing makes the S²⁻ inserted into interstitial of CsPbIBr₂ crystal lattice, which greatly enhances the stability of CsPbIBr₂ perovskite. The carbon-based PSCs with a normal n-i-p structure of FTO/compact-TiO₂ layer/meso-TiO₂ layer/perovskite film/carbon layer are fabricated, and their photovoltaic performances are measured under a simulated AM1.5 illumination (100 mW·cm⁻²). The PSC based on PTU-CsPbIBr₂ perovskite delivers a high power conversion efficiency of 10.09%, which is much higher than that of the control device. This great improvement of photovoltaic performance can be attributed to the largely promoted perovskite quality, which enhances the charge collection and suppresses the charge recombination in the device. In addition, the unencapsulated device preserves 82% of the initial efficiency after being stored under ambient condition for 35 days, suggesting excellent stability. Therefore, this work provides an effective complementary strategy for effectively improving the performance of inorganic PSCs.

Keywords: CsPbIBr₂ perovskite, crystallization control, photovoltaic performance, phenylthiourea

PACS: 88.40.H-, 81.15.-z, 73.50.Pz

DOI: 10.7498/aps.72.20230593

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 21805181) and the Key Program of Education Department of Liaoning Province, China (Grant No. LZ2019003).

[†] Corresponding author. E-mail: wgqiang@bhu.edu.cn

[‡] Corresponding author. E-mail: mfn@qymail.bhu.edu.cn

苯基硫脲调控CsPbIBr₂钙钛矿结晶及其光电性能

王桂强 王东升 毕佳宇 常嘉润 孟凡宁

Tailoring of CsPbIBr₂ perovskite crystallization via phenylthiourea for stable and efficiency perovskite solar cells

Wang Gui-Qiang Wang Dong-Sheng Bi Jia-Yu Chang Jia-Run Meng Fan-Ning

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 72, 158801 (2023) DOI: 10.7498/aps.72.20230593

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.72.20230593>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

醋酸纤维素提高CsPbIBr₂无机钙钛矿薄膜质量及其太阳能电池光电性能

Enhancing quality of CsPbIBr₂ inorganic perovskite via cellulose acetate addition for high-performance perovskite solar cells

物理学报. 2022, 71(1): 018802 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20211074>

前驱体膜处理工艺制备高性能碳基CsPbIBr₂钙钛矿太阳能电池

High-performance carbon-based CsPbIBr₂ perovskite solar cells fabricated by precursor film preparation process

物理学报. 2021, 70(22): 228801 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20211079>

双配体策略制备大气环境下性能稳定的CsPbIBr₂光电探测器

Air-stable CsPbIBr₂ photodetector via dual-ligand-assisted solution strategy

物理学报. 2022, 71(11): 116801 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20212143>

反式卤素钙钛矿太阳能电池光伏性能的理论研究

Theoretical study of photovoltaic performance for inverted halide perovskite solar cells

物理学报. 2020, 69(11): 118801 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200089>

纳米成核点辅助结晶对钙钛矿光电探测器性能的影响

Effect of nano-nucleation sites assisted crystallization on performance of perovskite photodetector

物理学报. 2022, 71(17): 178102 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20220189>

钙钛矿CsPbX₃(X=Cl, Br, I)与五环石墨烯范德瓦耳斯异质结的界面相互作用和光电性能的第一性原理研究

First principle calculations of interface interactions and photoelectric properties of perovskite CsPbX₃ (X=Cl, Br, I) and penta-graphene van der Waals heterostructures

物理学报. 2021, 70(5): 056301 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20201246>